

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/029368 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 127/12, 5/03 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10055
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-295295 2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅川 昭彦 (ASAKAWA, Akihiko) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP).  
山内 優 (YAMAUCHI, Masaru) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP).

(54) Title: FLUORORESIN POWDER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素粉体塗料組成物

(57) Abstract: A vinylidene-free fluororesin powder coating material having nonblocking properties and high impact resistance. The fluororesin powder coating composition comprises a vinylidene-free fluororesin having a Tg exceeding 40°C and a resin having a Tg of 0 to 40°C.

(57) 要約:

耐ブロッキング性と高度の耐衝撃性を有する非ビニリデン系含フッ素粉体塗料を提供する。Tgが40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂と、Tgが0～40℃の樹脂とを含有する含フッ素粉体塗料組成物。

## 明 細 書

## 含フッ素粉体塗料組成物

## ＜技術分野＞

本発明は、耐ブロッキング性と高度の耐衝撃性を有する非ビニリデン系含フッ素粉体塗料に関する。

## ＜背景技術＞

架橋性官能基を有するフルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステルとの共重合体を含有する溶剤可溶型硬化性フッ素樹脂塗料（特開昭59-102962号公報、特開昭61-57609号公報）は、耐食性、耐久性、汚れの落ち易さなどが優れた塗膜を与え、重防蝕用、建築用、工業用等の分野で近年広く使用されている。

しかし、溶剤塗料は使用時に環境に有機溶剤を放出するため環境汚染の一因にもなっており、年々深刻化する環境汚染問題に対応するため、フッ素樹脂系粉体塗料が着目されている。

通常、粉体塗料は、あらかじめ粉碎された樹脂成分やその他の添加剤を配合した組成物を熔融混練し、その後、例えばハンマーミル等で粉碎して製造され、あるいは溶媒に溶解した状態で他の添加剤と混合した後、噴霧乾燥により製造される。

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする粉体塗料は、その結晶性が高いため、200℃以上の高温で焼き付けることが必要であり、さらには、十分な光沢を有する塗膜が得られ難く、用途が制限されるという問題がある。

特開平2-60968号公報には、架橋性官能基を有するフルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステルとの共重合体を含有する粉体塗料が提案

(4) 架橋性反応基が、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、活性ハロゲン基、イソシアネート基、または加水分解性シリル基である上記(3)のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。

(5) T<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂または非ビニリデン系フッ素樹脂がある上記(1)～(4)のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。

(6) T<sub>g</sub>が0～40℃の非ビニリデン系フッ素樹脂が、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂を硬化させる硬化剤で硬化可能である上記(1)～(5)のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。

(7) 非ビニリデン系フッ素樹脂が、フルオロオレフィン単位と、フルオロオレフィン単位と共重合可能な単量体単位を含む上記(1)～(6)のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明の含フッ素粉体塗料組成物は、少なくとも、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂を含有する。本発明で非ビニリデン系フッ素樹脂のT<sub>g</sub>が40℃以下の場合には、ブロッキングが発生しやすく、粉体塗料の製造(粉体化)が困難になってしまい、本発明の目的が達成できない。なかでも、非ビニリデン系フッ素樹脂のT<sub>g</sub>は、40～70℃が好ましく、特に50～65℃が好適である。

本発明における非ビニリデン系フッ素樹脂とは、フルオロオレフィン単位と、フルオロオレフィンと共重合可能な単量体単位を含み、好ましくは架橋性反応基を有するものである。フルオロオレフィン単位の原料としては、例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ペンタフルオロプロ

架橋性反応基を有する単量体としては、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、またはイソシアネート基、加水分解性シリル基を有する単量体を例示できる。

例えば水酸基を有する単量体として、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類；ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシブチルアリルエステル等のヒドロキシアルキルアリルエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等や、これらが部分的にフッ素置換された化合物等を挙げることができる。

カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、ウンデシレン酸、（メタ）アクリル酸、カルボキシルアルキルアリルエーテル等を挙げることができる。

アミド基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げることができる。

アミノ基を有する単量体としては、例えば、アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等を挙げることができる。

また、グリシジル基を有する単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等を挙げることができる。

ブロックした化合物が挙げられる。

カルボキシル基を有する化合物としては、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族二塩基酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物、酸価を有するポリエステル樹脂やアクリル樹脂等が挙げられる。

グリシジル基を有する化合物としては、テレフタル酸ジグリシジルエステル、パラオキシ安息香酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアネート、スピログリコールジグリシジルーテル、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

水酸基を有する化合物としては、1, 4-ビス-2'-ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、スチレン・アリアルアルコール共重合体、スピログリコール、水酸基価を有するポリエステルやアクリル樹脂等が挙げられる。

その他、ジシアンジアミド及びジシアンジアミド誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、二塩基酸ジヒドラジド、ジアミノジフェニルメタン、環状アミジン、ヒダントイン化合物等も用いられる。

T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂は、フルオロオレフィンの種類、フルオロオレフィンと共重合する単量体の種類、架橋反応性官能基を有する単量体の種類及びこれらの組成比を適宜選択することにより得ることができる。

本発明の含フッ素粉体塗料組成物は、更にT<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂をも含有する。ここで、T<sub>g</sub>が0℃より小さい樹脂を使用した場合には、本発明の含フッ素粉体塗料組成物がブロッキングしやすくなる。逆に、T<sub>g</sub>が40℃を超える樹脂を使用した場合には、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂との分散性が悪くなってしまい、本発明の目的を達成しない。なかでも、上記樹脂のT<sub>g</sub>は、10～40℃、特に20～40℃が好適である。

本発明で使用される、T<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂としては、アクリル樹脂、ポリ

系フッ素樹脂の場合は、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂で用いた架橋性反応基を有する単量体を共重合する方法を採用することができる。

T<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂がアクリル樹脂の場合は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレートを共重合する方法を採用できる。

このT<sub>g</sub>が0～40℃の非ビニリデン系フッ素樹脂は、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂を硬化させる硬化剤で硬化可能であることが好ましい。

上述のT<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂の中では、塗膜の耐候性、耐溶剤性、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂との相溶性の観点から、非ビニリデン系フッ素樹脂であることが好ましく、この非ビニリデン系フッ素樹脂が架橋性反応基を有するものであることがより好ましく、T<sub>g</sub>が0～40℃の非ビニリデン系フッ素樹脂が、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂を硬化させる硬化剤で硬化可能であることが塗膜の耐汚染性、耐溶剤性が更に向上することから、更に好ましい。

T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂とT<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂を配合することにより、T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂の有する特徴である粉碎時の粉碎のし易さ、得られた粉体の耐ブロッキング性、非ビニリデン系フッ素樹脂の特徴である耐候性、耐溶剤性、耐汚染性等を維持したまま、耐衝撃性を向上させることができる。

T<sub>g</sub>が40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂／T<sub>g</sub>が0～40℃の樹脂の配合比率（質量比）は95／5～30／70であることが好ましく、80／20～50／50であることがより好ましい。この配合比率とすることにより、上記

(表 1)

| 合成例                           |         | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|-------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| モノ<br>マ<br>ー<br>組<br>成<br>(%) | CTFE    | 50  | 50  | 50  | 50  |     |
|                               | VdF     |     |     |     |     | 78  |
|                               | TFE     |     |     |     |     | 16  |
|                               | HFP     |     |     |     |     | 3   |
|                               | CHVE    | 35  | 20  | 25  |     |     |
|                               | EVE     | 5   | 20  |     | 30  |     |
|                               | MMA     |     |     | 10  |     |     |
|                               | 安息香酸ビニル |     |     | 10  | 5   |     |
|                               | Veova10 |     |     |     | 5   |     |
|                               | HBVE    | 10  | 10  | 5   | 5   |     |
| 固形分濃度 (%)                     |         | 50  | 47  | 48  | 47  | 40  |
| ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )     |         | 55℃ | 30℃ | 55℃ | 20℃ | 5℃  |
| 含フッ素共重合体(呼称)                  |         | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 |

表 1 中、CTFE : クロロトリフルオロエチレン

VdF : フッ化ビニリデン

TFE : テトラフルオロエチレン

HFP : ヘキサフルオロプロピレン

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

EVE : エチルビニルエーテル

HBVE : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

Veova10 : アルキルビニルエステル

を示す。

(合成例 6)

分100%)を20部と、添加剤としてモダフロー(モンサント社製レベリング剤)0.5部、ベンゾイン0.5部、二酸化チタン30部、酸化安定剤としてトリデシルフォスファイト0.1部を高速ミキサーで混合し、120℃に加温した2軸押出機で熔融混練を行った。その後、ピンミルを用いて粉碎を行い、180メッシュの篩で分級を行い、50%平均体積粒子径約40 $\mu$ mの粉体塗料を得た。

得られた樹脂溶液を底部抜き出し管に接続した有機溶媒用噴霧乾燥装置(坂本技研社製ターニング式スプレードライヤー)に通すことにより、平均粒径15 $\mu$ mの球状粉体塗料を得た。

得られた粉体塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に静電塗装し、180℃のオーブン中で20分硬化させて塗膜を得た。

得られた塗膜について物性を評価した。その結果を表3に示す。

物性は以下のようにして評価した。

#### <耐衝撃性>

デュポン衝撃(1/2インチ、加重1kg、高さ50cm)試験で、外観変化を調べた。

○:塗膜のわれ、はがれを全く認めない

△:塗膜のわれ、はがれが発生したものが一部に認められる

×:塗膜のわれ、はがれが発生したものが認められる

#### <耐ブロッキング性>

40℃で7日間貯蔵した後の粉体塗料につき、以下の基準で評価した。

○:全く塊が見られない

△:塊があっても指でつかめない

×:指でつかむことのできる塊がある

#### <耐候性>

サンシャインカーボンウェザーメータ3000時間後の、塗膜外観を目視で評



塗膜の物性を評価した。

その結果を実施例 1 の結果とともに表 3 に示す。

(表 3)

|           |                 | 実施例 |     |     |     | 比較例 |     |     |     |
|-----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|           |                 | 1   | 2   | 3   | 4   | 1   | 2   | 3   | 4   |
| 共重合<br>体  | A-1             | 50  | 75  |     | 85  | 50  | 70  | 75  | 100 |
|           | A-2             | 47  |     | 47  |     |     |     |     |     |
|           | A-3             |     |     | 48  |     | 48  |     |     |     |
|           | A-4             |     | 24  |     |     |     |     |     |     |
|           | A-5             |     |     |     | 15  |     |     |     |     |
|           | A-6             |     |     |     |     |     | 30  |     |     |
|           | A-7             |     |     |     |     |     |     | 25  |     |
| 硬化剤       | アダクトB-1530      | 20  | 15  | 15  | 18  | 20  | 20  | 12  | 20  |
| 添加剤       | モダフロー           | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
|           | ベンゾイン           | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
|           | 二酸化チタン          | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  | 30  |
| 酸化安<br>定剤 | トリデシルホス<br>ファイト | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 塗装<br>条件  | 焼付温度 (°C)       | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
|           | 焼付時間 (分)        | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  |
| 耐衝撃性      |                 | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ×   | ○   | ×   |
| 耐ブロッキング性  |                 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   |
| 耐候性       |                 | ○   | ○   | ○   | △   | ○   | △   | △   | ○   |
| 塗装外観      |                 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | △   | ○   | ○   |
| 耐汚染性      |                 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | △   | ○   |

## 請求の範囲

1. Tgが40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂と、Tgが0～40℃の樹脂とを含有することを特徴とする含フッ素粉体塗料組成物。
2. Tgが40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂／Tgが0～40℃の樹脂の配合比率（質量比）が、95／5～30／70である請求項1に記載の含フッ素粉体塗料組成物。
3. 非ビニリデン系フッ素樹脂が架橋性反応基を有し、含フッ素粉体塗料組成物が該架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤を含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の含フッ素粉体塗料組成物。
4. 架橋性反応基が、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、ハロゲン原子、イソシアネート基、または加水分解性シリル基である請求項3に記載の含フッ素粉体塗料組成物。
5. Tgが0～40℃の樹脂が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂または非ビニリデン系フッ素樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。
6. Tgが0～40℃の非ビニリデン系フッ素樹脂が、Tgが40℃を超える非ビニリデン系フッ素樹脂を硬化させる硬化剤で硬化可能である請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。
7. 非ビニリデン系フッ素樹脂が、フルオロオレフィン単位と、フルオロオレフィン単位と共重合可能な単量体単とを含む請求項1～6のいずれかに記載の含フッ素粉体塗料組成物。